SAH

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

7-17-0

In re application of

Docket No: Q68522

Jun SUNAKAWA, et al.

Appln. No.: 10/073,148

Confirmation No.: 5452

Group Art Unit: 1742

Examiner: Not Yet Assigned.

Filed: February 13, 2002

For: METHOD FOR PRODUCING AMORPHOUS ALLOY RIBBON, AND METHOD FOR

PRODUCING NANO-CRYSTALLINE ALLOY RIBBON WITH SAME

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is one (1) certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC 2100 Pennsylvania Avenue, N.W.

Washington, D.C. 20037-3213 Telephone: (202) 293-7060

Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures:

JAPAN 2001-036999

PDO/mg

Date: June 6, 2002

Peter D. Olexy

Registration No. 24,513



1.

10/073,148 Q68522 POT FOR PRODUCING AMORPHOUS... POT D. Olexy (202) 293-7060 1 of 1

日本国特許 万 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日 Date of Application:

9001年 2月14日

出 願 番 号 Application Number:

特願2001-036999

[ST.10/C]:

[JP2001-036999]

出 願 人
Applicant(s):

日立金属株式会社

2002年 3月 5日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Japan Patent Office







【書類名】

特許願

【整理番号】

YK00B54

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

B22D 11/06

【発明者】

【住所又は居所】

島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社

冶金研究所内

【氏名】

砂川淳

【発明者】

【住所又は居所】

島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社

冶金研究所内

【氏名】

備前 嘉雄

【特許出願人】

【識別番号】

000005083

【氏名又は名称】 日立金属株式会社

【代表者】

本多 義弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

010375

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

面図

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要



【書類名】

明細書

【発明の名称】 アモルファス合金薄帯の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 合金溶湯を冷却ロール上で急冷、鋳造するアモルファス合金 薄帯の製造方法であって、鋳造中に上記合金溶湯に向かってCOっを主体とする ガスを供給しつつ、冷却ロールの研磨を行うことを特徴とするアモルファス合金 薄帯の製造方法。

冷却ロールの研磨をブラシで行うことを特徴とする請求項1 【請求項2】 に記載のアモルファス合金薄帯の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、表面性状、靭性、及び端部の形状に優れたアモルファス薄帯の製造 方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

磁心、磁気シールド材等に用いられるアモルファス薄帯を製造するための製造 方法としては、液体急冷法が広く知られている。液体急冷法には単ロール法、双 ロール法、遠心法等があるが、生産性およびメンテナンス性から考えると、高速 で回転する一つの冷却ロール上に溶融金属を供給して、急冷凝固させて薄帯を得 る単ロール法が優れている。

[0003]

図1に上記単ロール法の一例を示す。坩堝1に母合金3を挿入した後、高周波 コイル2にて溶解し、溶湯噴出ノズル4から溶湯を高速回転する冷却ロール5上 に噴出、急冷凝固してアモルファス合金薄帯 6 を得る。急冷凝固後のアモルファ ス合金薄帯は、例えば図1に示すように、凝固直後に冷却ロールの回転方向とは 逆向きに、剥離ガスノズル7から窒素や圧縮空気等の高圧ガスを吹き付けること によって、薄帯を冷却ロールから強制的に剥離させ、回収することが行われてい る。



[0004]

上記一連の方法にてアモルファス薄帯を作製した場合、薄帯の冷却ロール接触面側にはエアポケットと呼ばれる窪みが形成される。これは、冷却ロールの回転に伴い発生する連れ回りガスが、湯だまり部分(以下パドルと呼ぶ。)と冷却ロールとの境界層に巻き込まれた際、凝固するまでにパドル内部で膨張するためであると言われている。このようなエアポケットの形成は薄帯の面粗さを増大するため、少ないことが好ましい。

[0005]

このエアポケットの発生を抑制するための手法として、ドイツ特許DD266 046A1、特開平6-292950号公報等では、パドル後方(冷却ロール回転方向の反対側)からCO2ガスを流す方法が提案されている。この提案はエアポケットの発生を抑制することで、リボンの冷却ロール接触面側の表面粗さが小さくなるという点で優れている。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、はじめに鋳造時間が30秒未満の実験装置を用い、ガスの流量やガスノズルの形状等を変え、様々な条件でCO₂ガスを流しながらアモルファス薄帯の製造テストを行った。その結果、表面性状に優れた薄帯を製造することができた。

次に、上記結果に基づき量産装置への適用を行った。その結果、CO₂ガスの導入により、薄帯の冷却ロール接触面側の表面形態を改善することが出来る一方で、鋳造時間が経過するに従い、薄帯の脆化、結晶化という短時間の鋳造では見られない問題を生じることがわかった。さらにこれら2つの問題に加え、薄帯端部形状が鋸状に乱れるという全く新たな問題を生じることがわかった。これはCO₂ガスを導入しない場合には、長時間の鋳造を行っても生じない現象である。

[0007]

上述した量産装置では、一回の鋳造で連続的に製造されるアモルファス合金薄帯の全長は3000mを越えるため、効率の点から回収は鋳造しながら連続的に巻き取ることによって行う。この後、巻磁心等の製品を製造する上で扱いやすい



重量にするため、例えばリールに分割して巻き取りなおす。このとき薄帯の端部 が鋸状に乱れていると、薄帯の端部がリールの端部等にひっかかるため、非常に 取り扱い難い。

加えて、端部の乱れは上記巻磁心を作製する上でも不都合を生じる。一般的に 巻磁心は、薄帯を連続的に巻き取って作製するが、巻取りは磁心高さを一定にす るため、薄帯の端部に板等を当てながら行われることが多い。この場合も薄帯の 端部が鋸状に乱れていると、前述した当て板等に薄帯がひっかかり磁心の作製が 難しくなる。

[0008]

また、薄帯が脆化した場合、巻磁心や所定の形状に打抜いて積層磁心を作製する際、ひび割れ、欠け等を生じ問題となる。薄帯に結晶相が生じた場合には、結晶磁気異方性が大きくなるため、軟磁性が劣化するという問題が生じる。

[0009]

本発明は、CO₂ガスによって薄帯の冷却ロール接触面側の表面形態が改善される効果を損なうことなく、脆化、結晶化を生じず、端部の形状に優れた薄帯を連続的な製造を可能とする製造方法を提供するものである。

[0010]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、アモルファス合金の製造において、冷却ロール接触面側の表面粗さ改善に効果のあるCO₂ガスの導入に際し、鋳造量の増加(鋳造の長時間化)に伴い生じる薄帯端部形状の乱れ、及び薄帯の脆化、結晶化の問題を検討した結果、鋳造中に冷却ロールの研磨を行うことで前記問題を改善できることを見出し本発明に到達した。

[0011]

すなわち本発明は、合金溶湯を冷却ロール上で急冷、鋳造するアモルファス合金薄帯の製造方法であって、鋳造中に上記合金溶湯に向かってCO₂を主体とするガスを供給しつつ、冷却ロールの研磨を行うことを特徴とするアモルファス合金薄帯の製造方法である。

上記の際、冷却ロールの研磨はブラシで行うことが好ましい。



[0012]

【発明の実施の形態】

上述したように、本発明の重要な特徴は、長時間の鋳造において CO_2 ガスを主体とするガスを供給しながらアモルファス合金薄帯を製造する際、鋳造中に研磨を行うことである。本発明で CO_2 ガスを主体とするガスとは、ガス中に CO_2 を含有することにより、本発明に記載する CO_2 ガスの効果と実質的に同様の効果をもたらすガスを言う。

本発明者は、上記CO₂ガスを用いた長時間の鋳造における問題を鋭意検討した結果、鋳造中にCO₂ガスを導入する場合には、CO₂ガスを導入しないで鋳造した場合と比べ、冷却ロール表面の面粗さの劣化が該冷却ロールの溶湯冷却能に著しく影響し、さらに鋳造により得られる薄帯の端部の形状にも影響することを見出した。この冷却ロール面粗さの劣化は、高温の溶湯が衝突し続けることによる凹凸の形成や、冷却ロール表面への付着物によるものである。

[0013]

さらに上記問題を抑制するために必要な冷却ロール表面の面粗さについて種々検討した。その結果、凹凸の大きさの評価方法としてJIS B 06010に記載の表面粗さで比較したところ、鋳造中、冷却ロールを平均粗さRaで0.5 μm以下、十点平均粗さRzで4μm以下に研磨維持することで良好な薄帯が得られた。好ましくは平均粗さRaで0.3μm以下、十点平均粗さRzで2μm以下に維持することによって、より良好な薄帯が得られる。

以下 CO_2 ガスの供給、冷却ロール研磨の有無に対する端部形状、脆化、結晶化状態の比較をもとに、 CO_2 ガスを供給しながら研磨を行う理由を述べる。

[0014]

脆化、結晶化状態:

冷却ロールの研磨を行わずにCO₂ガスを供給する場合、短時間の鋳造では脆化、結晶化はほとんど生じないが、長時間の鋳造を行う場合、鋳造の後半において著しい脆化、結晶化を生じる。なお、通常薄帯の脆化、結晶化は溶湯の冷却速度が遅い場合に生じる。

冷却ロールの研磨を行いつつCO2ガスを供給する場合、長時間の鋳造におい



ても脆化、結晶化をほとんど生じない。

[0015]

端部形状:

冷却ロールの研磨を行わずにCO₂ガスを供給する場合、短時間の鋳造では脆化、結晶化はほとんど生じないが、長時間の鋳造を行う場合、鋳造の後半において著しく端部形状が乱れ、鋸状となる。端部形状の鋸状の乱れは、鋳造時間の経過とともに次第に大きくなる。

冷却ロールの研磨を行いつつCO₂ガスを供給する場合、長時間の鋳造においてもほとんど端部形状の乱れを生じない。

[0016]

上記のように鋳造中に冷却ロールの研磨を行うことで、エアポケットの低減を目的とするCO2ガスの導入に伴い発生する問題を改善できる。これは以下の理由によると考えられる。

[0017]

一般に、CO₂ガスによるエアポケットの低減は、第一にCO₂ガスによりパドルの振動が抑制され、連れまわりガスがパドル内に巻き込まれにくくなるためと考えられている。これはCO₂の熱分解に伴い発生するCOによりパドル周辺が還元性雰囲気となるため、パドル表面に均一な酸化膜が形成されることで、パドルの粘性が高まった結果、パドルの振動が抑制されるためと推測される。

[0018]

また、第二の理由として空気、窒素等と比べCO₂ガスの比熱が大きいためと考えられている。高温の溶湯との接触、摩擦により冷却ロール表面に凹凸が形成され、冷却ロールの回転に伴い発生する連れ回りガスがパドルに巻きこまれる頻度が高くなった場合も、CO₂ガスは比熱が大きいことからパドル内での熱膨張が小さいので、エアポケットが形成しにくくなると考えられる。

[0019]

CO₂ガスは上記の利点を有する一方、空気や窒素に比べ熱の吸収率が大きいため、パドルからの輻射熱により加熱されやすく、よってパドルと冷却ロールの境界層に巻き込まれる際の温度は、空気や窒素に比べて高い。高温のCO₂ガス



が上記境界層に巻き込まれた場合、空気や窒素を導入した場合に比べ、冷却ロール上での薄帯形成時の冷却速度を低下させ、脆化、結晶化が生じやすくなると考えられる。

[0020]

既述のように、冷却ロール表面上に凹凸が形成されると、ガスがパドルに巻きこまれる頻度が高くなるが、熱の吸収率が大きいCO₂ガスを用いる場合には凹凸の形成が薄帯での脆化、結晶化の増大に直結する。

よって、長時間の鋳造においてCO₂ガスによりエアポケットを減少させ、同時に鋳造開始から一定時間経過後に生じ始める脆化、結晶化の抑制を達成するには、冷却ロール表面上に形成される凹凸を抑制することがとりわけ重要となる。 具体的には既述の値の範囲に面粗さを維持することが重要となる。

[0021]

[0022]

冷却ロール表面上に凹凸が少なく、パドルへのガスの巻きこみが少ない場合には CO_2 ガスが与える大きな運動量は問題にならない。一方、冷却ロール上に多数の凹凸が形成した状態では、パドルには多くの CO_2 ガスが巻きこまれる。この場合、 CO_2 ガスの大きな運動量の影響が著しく、パドルが揺動しやすくなるため、薄帯端部の鋸状の乱れが生じると考えられる。

よって、CO2ガスを用いた場合に形成する薄帯端部の鋸状の乱れ抑制に対しても、鋳造時間の経過と共に増大する冷却ロール上の凹凸を抑制することがとりわけ重要となる。

[0023]

なお、冷却ロール面粗さが劣化していない状態では上述の諸問題がないことから、本発明の冷却ロール表面の研磨は鋳造途中から開始してもよい。また、研磨



はある間隔をおきながら断続的に行っても良いが、制御のしやすさから連続的に 行うことが好ましい。

[0024]

冷却ロールの研磨は研磨紙を用いて行っても良いが、研磨によって発生する粉 塵の回収が不充分な場合、薄帯に穴が空く等の問題が生じるため、粉塵の発生が 少ないブラシで行うことが好ましい。

また、研磨に用いるブラシの硬さは、過度に大きいと冷却ロール表面の研磨傷が深くなり、薄帯が鋳造中に切れる、表面粗さの改善効果が薄れる等の不都合を 生じるので、冷却ロールの硬さと同等以下のものが良い。

[0025]

冷却ロールの材質としては、Cu、Cu-Be合金、Cu-Cr合金等の熱伝 導率が高い材料が良い。また、冷却ロール内部に冷却ロールの円周方向または軸 方向に水等の冷却媒体を流すと、より冷却ロール表面の温度調整が容易となる。

[0026]

【実施例】

(実施例1)

図1に示した坩堝内に、予め溶製された原子%で1Cu-2.5Nb-13.5Si-7B、残部実質的にFeからなり、鋳造後の熱処理によってナノ結晶組織が発現可能な組成のインゴットを装入、高周波誘導加熱で溶解した。これをCu-Be合金からなる冷却ロール上に噴出、急冷凝固して、幅30mm、厚さ19μmのナノ結晶軟磁性材用アモルファス合金薄帯を製造した。

鋳造は下記の条件で行った。

[0027]

ガス導入位置:ガスノズルをガス噴出方向の主軸を冷却ロールに向け、溶湯噴出ノズルの後方に設置(図2参照)。

冷却ロール周速: 27m/sec

- 溶湯温度:1350℃

溶湯噴出ノズル先端と冷却ロールとの距離:120μm

ガス流量:30L/min



冷却ロールの研磨:線径0.06mmの真鍮製ブラシを用い、鋳造開始直後から終了まで連続して研磨

[0028]

なお、薄帯の回収は図1中に示すように、冷却ロールの回転方向とは逆向きに 窒素ガスを吹き付けることによって強制的に剥離させた薄帯に、表面に粘着剤を 付与した巻取り用ロールを冷却ロールとは逆向きに回転させながら近づけること によって行った。巻取り用ロールへの巻取りは鋳造開始約2秒経過後から開始し た。また、図2中のパドル9とガスノズル8の吹き出し口との距離Lは15mm とし、ガスノズル8の吹き出し口の形状は、冷却ロールの幅方向に40mm、回 転方向に1mmとした。

[0029]

比較として、鋳造中に研磨をしなかった場合についても、他の条件は同様として製造した。加えて、鋳造中におけるCO2ガスの導入および研磨を共にしなかった場合についても、他の条件は同様として製造した。

評価は鋳造開始から1min及び10min後相当部分の薄帯を採取し、薄帯の自由凝固面側、及び冷却ロール接触面側の表面粗さ、結晶相の有無、脆化の有無を調べた。なお、薄帯の表面粗さはJIS B 0601に基づいて薄帯の平均粗さRaを測定した。結晶相の有無はX線回折装置を用いて、αーFe(200)ピーク強度で求めることで評価した。また脆化の有無は、JIS Z 2248に記載の180°曲げ試験を行った際の割れの有無で評価した。さらに、上記評価項目に加えて、走査型電子顕微鏡を用いて薄帯の端部の反射電子像を撮影し、端部の鋸状の乱れについても評価した。

[0030]

上記3種類の製造方法で作製した薄帯の評価結果を表1、2に示す。表1に示すように、鋳造開始から1min後の薄帯では、ロール研磨の有無に関係無くCO2ガスを導入したNo.1、2は同等の値を有し、且つCO2ガスを導入しなかったNo.3よりも表面粗さは小さくなっている。また、脆化、結晶化および端部の形状については明確な差が認められない。一方、表2に示した鋳造開始から10min後の薄帯でも、表面粗さはロール研磨の有無に関係無く、CO2ガ



スを導入したNo. 4、No. 5は同程度の値を示し、且つNo. 6に比べ非常に小さな値である。しかし、ロール研磨を行わずCO₂ガスの導入のみとしたNo. 5は、結晶化、脆化、および端部形状の点で問題があることが分かる。これに対し、本発明例の鋳造中に研磨を行ったNo. 4では、上記問題点は明らかに改善されている。

No. 4、5、6の端部形状の顕微鏡写真を図3、4、5に示す。図3、4から、CO₂ガスを導入しながら薄帯の製造を行う場合、鋳造中研磨したものは、研磨しなかった場合に比べ端部の形状が平坦である。また、図5からCO₂ガスを導入しなかった場合は、端部形状は平坦であるがエアポケットが多い。

[0031]

上述したような評価に加えて、ほぼ同位置から採取した薄帯を用いて外径20 mm、内径15 mmの巻磁心を作製した後、550℃で熱処理し、周波数1 k H z における初透磁率を測定した。結果を上記表1、2に併せて示す。表から明らかなように、CO2ガスを導入しながら鋳造中に研磨した方が、長時間にわたって安定して優れた軟磁気特性を有している。

[0032]

(実施例2)

図1に示した坩堝1内に予め溶製された原子%で9Si-13B、残部実質的にFeからなる組成のインゴットを装入、高周波誘導加熱で溶解した。これをCu-Cr合金からなる冷却ロール5上に噴出、急冷凝固して、幅40mm、厚さ20μmのアモルファス合金薄帯6を製造した。

鋳造は下記の条件で行った。

ガス導入位置:ガスノズルをガス噴出方向の主軸を冷却ロールに向け、溶湯噴出ノズルの後方に設置(図2参照)。

冷却ロール周速:30m/sec

溶湯温度:1300℃

溶湯噴出ノズル先端と冷却ロールとの距離:180μm

ガス流量:40L/min

冷却ロールの研磨:線径0.08mmの真鍮製ブラシを用い、鋳造開始直後か



ら終了まで連続して研磨

[0033]

なお、薄帯の回収は図1中に示すように、冷却ロールの回転方向とは逆向きに 窒素ガスを吹き付けることによって強制的に剥離させた薄帯に、表面に永久磁石 を埋め込んだ巻取り用ロールを冷却ロールとは逆向きに回転させながら近づける ことによって行った。巻取り用ロールへの巻取りは、鋳造開始約2秒経過後から 開始した。また、図2中のパドル9とガスノズル8の吹き出し口との距離しは1 0mmとし、ガスノズル8の吹き出し口の形状は、冷却ロールの幅方向に55mm、回転方向に1mmとした。

[0034]

比較として、鋳造中に研磨をしなかった場合についても、他の条件は同様として製造した。加えて、鋳造中における CO_2 ガスの導入および研磨を共にしなかった場合についても、他の条件は同様として製造した。

評価は薄帯の表面粗さ、結晶相の有無、脆化の有無、端部の形状について実施 例1と同様にして行った。

[0035]

上記2種類の製造方法で作製した薄帯の評価結果を表3、4に示す。表3に示すように、鋳造開始から1min後の薄帯ではロール研磨の有無に関係無くCO2ガスを導入したNo.7、8は同等の値を有し、且つCO2ガスを導入しなかったNo.9よりも表面粗さは小さくなっている。また、脆化、結晶化および端部の形状については明確な差が認められない。

一方、表4に示すように、鋳造開始から10min後の薄帯では、冷却ロール研磨の有無に関わらず、CO2ガスの導入によって、No. 10、No. 11の表面粗さは、CO2ガスを導入しなかったNo. 12よりも小さくなっている。また、結晶化、脆化の点ではいずれの試料についても差がない。これは、実施例1で製造した合金に比べ、アモルファス形成能が高いためと思われる。しかし、No. 11に示すようにCO2ガスの導入のみの場合、端部形状に問題がある。図6、7にNo. 10、No. 11の端部形状の顕微鏡写真を示す。図から本発明例のNo. 10では、薄帯の端部形状の問題点は明らかに改善されている。



[0036]

【発明の効果】

本発明によれば、量産に対応した(鋳造量が多く鋳造時間が長い)アモルファス合金薄帯の製造装置に薄帯の表面粗さ改善に効果のあるCO₂ガスを主体とするガスを導入するに際し問題となる薄帯の脆化、結晶化および、薄帯端部の鋸状の乱れを改善することができ、その工業的価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の製造方法を実施する装置の一例を示す模式図である。

【図2】

本発明の製造方法を実施するガスノズルの一例を示す模式図である。

【図3】

本発明の製造方法で製造した薄帯の端部の電子顕微鏡写真である。

【図4】

従来の製造方法で製造した薄帯の端部の電子顕微鏡写真である。

【図5】

従来の製造方法で製造した薄帯の端部の電子顕微鏡写真である。

【図6】

本発明の製造方法で製造した薄帯の端部の電子顕微鏡写真である。

【図7】

従来の製造方法で製造した薄帯の端部の電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

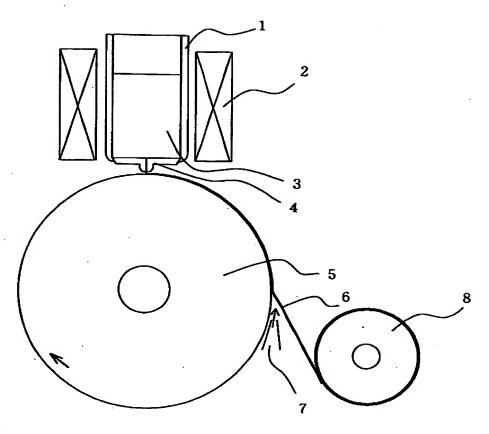
- 1. 坩堝、2. 高周波コイル、3. 母合金、4. 溶湯噴出ノズル
- 5. 冷却ロール、6. アモルファス合金薄帯、7. 剥離ガスノズル
- 8. 巻取り用ロール、9. ガスノズル、10. パドル



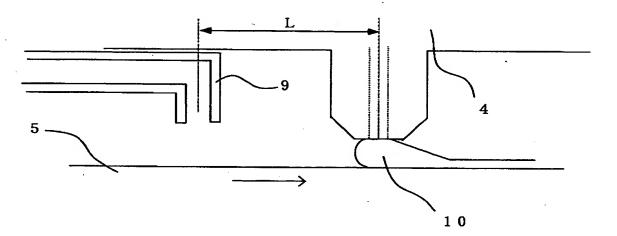
【書類名】

図面

【図1】

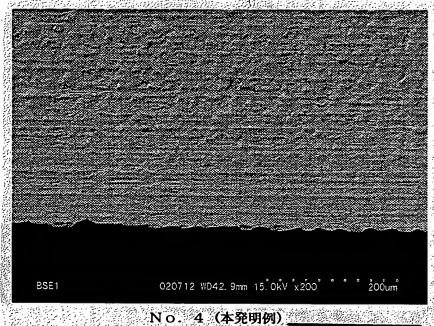


【図2】



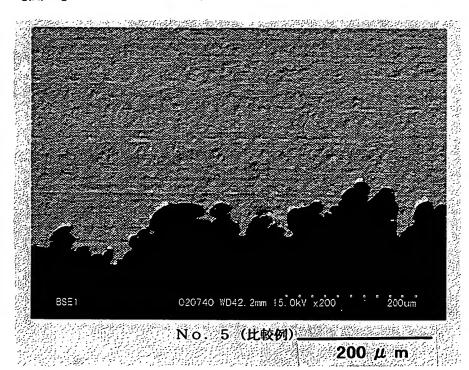


【図3】



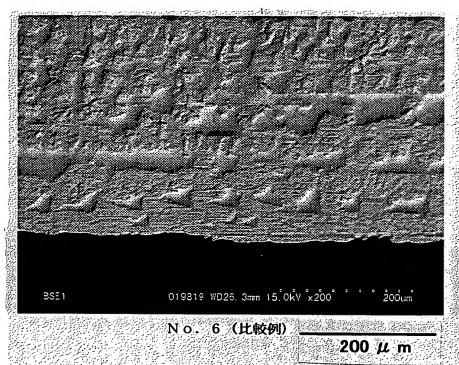
200 μ m

【図4】

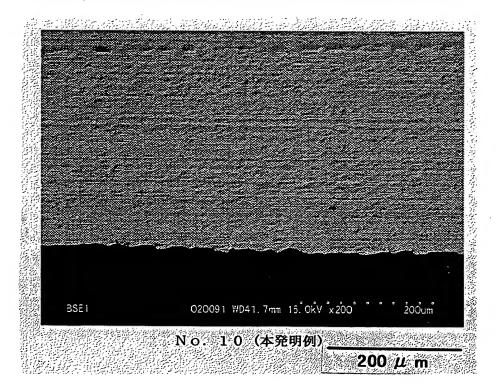




【図5】



【図6】



【図7】



No. 11 (比較例)

200 μ m



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 CO₂ガスによる薄帯の冷却ロール接触面側の表面形態を改善する効果を損なうことなく、脆化、結晶化を生じず、端部の形状に優れた薄帯を連続的な製造を可能とする製造方法を提供する。

【解決手段】 合金溶湯を冷却ロール上で急冷、鋳造するアモルファス合金薄帯の製造方法であって、鋳造中に上記合金溶湯に向かってCO2を主体とするガスを供給しつつ、冷却ロールの研磨を行うアモルファス合金薄帯の製造方法。

【選択図】

図 1



認定・付加情報

特許出願の番号

特願2001-036999

受付番号

50100202322

書類名

特許願

担当官

第五担当上席

0094

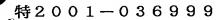
作成日

平成13年 2月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成13年 2月14日





出願人履歴情報

識別番号

[000005083]

1. 変更年月日 1999年 8月16日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区芝浦一丁目2番1号

氏 名 日立金属株式会社